



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Extensão da Aplicação do modelo de atividade F-SAC à Líquidos Iônicos**

*Autor: Rafael Schneider*

*Orientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, junho de 2015

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Líquidos Iônicos	2
2.1.1 Líquidos Iônicos, solventes alternativos “verdes” e promissores	2
2.1.2 A História dos Líquidos Iônicos	3
2.2 Modelos Termodinâmicos	4
2.2.1 COSMO-RS – Conductor like Screening Model for Real Solvents	4
2.2.2 UNIFAC – UNIQUAC Functional group Activity Coefficients	5
2.2.3 F-SAC – Functional-Segment Activity Coefficient Model	5
2.2.4 Aplicação do F-SAC à Líquidos Iônicos	8
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Criação de Novos Grupos Iônicos	11
3.2 Moléculas e misturas desenvolvidos e utilizados	11
3.2.1 Banco de dados de ânions e cátions	12
3.3 Grupos desenvolvidos	13
3.4 Procedimento geral de parametrização	14
4 Resultados e Discussões	15
4.1 Análise dos resultados	15
4.2 Discussão	20
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
5.1 Conclusões	25
5.2 Trabalhos Futuros	25
6 Referências	27

## **Agradecimentos**

À minha família pelo apoio e suporte incondicional. Aos meus amigos pela companhia, risadas e bons momentos vividos. Aos meus professores, pela superação na busca por excelência em uma universidade em decadência.

## **Resumo**

---

Neste trabalho o modelo de atividade F-SAC foi ampliado para novos líquidos iônicos. Foram propostos quatro novos grupos aniônicos. Por apresentarem pressão de vapor desprezível, os líquidos iônicos podem ser utilizados como solventes, com uma altíssima taxa de recuperação. Estudos de seu uso como meio reacional e efeito catalisador em reações orgânicas ampliam seu espectro de possíveis aplicações industriais. O uso de Líquidos Iônicos, com recuperação quase que total, em substituição de meios aquosos os qualificam como “solventes verdes”, por reduzir os danos ambientais causados pelas emissões de efluentes aquosos. Este trabalho visa estender o F-SAC para que o mesmo possa ser utilizado para a obtenção de informações termodinâmicas dos líquidos iônicos para estudo de aplicações industriais. Para a parametrização do modelo foram utilizados 694 pontos experimentais de coeficientes de atividade em diluição infinita. Ao total foram calibrados 20 parâmetros dos grupos e subgrupos. O modelo se mostrou capaz de correlacionar os dados. Em uma análise mais aprofundada foi observado um comportamento atípico do perfil sigma de alguns grupos. Cuidados especiais para as aplicações do F-SAC para grupos com deslocalização de carga são necessários.

---

**Palavras-chave: 1.Líquidos Iônicos. 2.F-SAC. 3.Solventes Verdes. 4.IDAC. 5.Coefficiente de Atividade.**

---

## Abstract

---

In this work, the F-SAC activity model was extended to new Ionic Liquids. Four new anionic groups were proposed. For having negligible vapor pressure, the use of Ionic Liquids as solvents allows high recovery rates in organic reactions. Studies of the use of Ionic Liquids as reactional media and their catalyzing effect broaden the spectrum of possible industrial applications. The use of Ionic Liquids, with almost full recovery, replacing aqueous media qualify them as *Green Solvents*, for the reduction of environmental damage caused by aqueous effluent emissions. This work intends on extending the F-SAC activity model for use as a thermodynamic provider of Ionic Liquids data for industrial applications studies. In the parametrization of the model, 694 experimental IDAC points were used. In total, 20 groups and subgroups parameters were calibrated. The model proved to be able to correlate the data. In an in-depth analysis, an atypical behavior of the sigma-profile for some groups was observed. Special care on F-SAC applications for groups with charge dislocation is required.

---

**Keywords:** 1.Ionic Liquids. 2.F-SAC. 3.Green Solvents. 4.IDAC. 5.Activity Coefficient.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Logaritmo do IDAC experimental versus logaritmo do IDAC predito pelo modelo F-SAC para 1031 misturas com LI, retirado de GERBER (2012). .....	10
<b>Figura 3.1:</b> Representação dos cátions utilizados neste trabalho: [EMIM], [BMIM], [HMIM], e [OMIM], retirado de GERBER (2012). .....	13
<b>Figura 3.2:</b> Representação dos ânions utilizados neste trabalho: [BTI], [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ], [SCN] e [TFA].....	13
<b>Figura 4.1:</b> Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para os grupos propostos.....	16
<b>Figura 4.2:</b> Comparação entre IDAC experimental e calculado pelo modelo COSMO-RS para alcanos, alcenos, cicloalcanos e álcoois em [RMIM][BTI] – (Kato & Gmehling, 2005). .....	16
<b>Figura 4.3:</b> Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para RMIM/BTI em misturas com alcanos, alcenos, cicloalcanos, alquilbenzenos, álcoois, éteres e ésteres com 467 pontos experimentais .....	17
<b>Figura 4.4:</b> Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o EMIM/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 42 pontos experimentais.....	18
<b>Figura 4.5:</b> Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o BMIM/SCN em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 87 pontos experimentais. ....	19
<b>Figura 4.6:</b> Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o TFA EMIM/TFA em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 98 pontos experimentais.....	19
<b>Figura 4.7:</b> Perfil- $\sigma$ da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [TFA]. .....	20
<b>Figura 4.8:</b> Perfil- $\sigma$ do F-SAC para o [EMIM][TFA]. .....	21
<b>Figura 4.9:</b> Perfil- $\sigma$ da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [SCN]. .....	21
<b>Figura 4.10:</b> Perfil- $\sigma$ do F-SAC para o [EMIM][SCN]. .....	21
<b>Figura 4.11:</b> Perfil- $\sigma$ da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ]. .....	22
<b>Figura 4.12:</b> Perfil- $\sigma$ do F-SAC para o [EMIM][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ]. .....	22
<b>Figura 4.13:</b> Perfil- $\sigma$ do F-SAC para o grupo [EMIM]. .....	23

**Lista de Tabelas**

Tabela 2.1: Parâmetros dos grupos do F-SAC de LI, retirado de GERBER (2012). .....	9
Tabela 3.1: Pontos experimentais utilizados para otimização dos parâmetros eletrostáticos do F-SAC.....	12
Tabela 3.2: Propriedades dos grupos obtidas pela metodologia COSMO. ....	14
Tabela 4.1: Resultados dos valores de $R^2$ e quantia de pontos experimentais para cada grupo introduzido nesse trabalho. ....	15
Tabela 4.2: Parâmetros dos Grupos e Subgrupos estudados neste trabalho.....	15
Tabela 4.3: Parâmetros eletrostáticos dos grupos desenvolvidos nesse trabalho.....	23
Tabela 4.4: Parâmetros eletrostáticos dos grupos de LI determinados por GERBER (2012). .....	23
Tabela 4.5: Valores iniciais dos parâmetros e valores obtidos após parametrização local com valores iniciais de $\sigma_{ka}$ negativos para o TFA. ....	24
Tabela 4.6: Valores iniciais dos parâmetros e valores obtidos após parametrização local com valores iniciais de $\sigma_{ka}$ negativos para o TFA. ....	24

### Lista de Símbolos

$Q_K^+$  – área absoluta do grupo funcional com carga positiva

$Q_K^-$  – área absoluta do grupo funcional com carga negativa

$Q_K^0$  – área absoluta do grupo funcional com carga neutra

$\sigma_K^+$  – densidade de carga do segmento positivo

$Q_K^a$  – área absoluta do primeiro pico não-neutro

$Q_K^b$  – área absoluta do segundo pico não-neutro

$\sigma_K^a$  – densidade de carga do primeiro pico

$v_k^{(i)}$  – número de subgrupos de tipo  $k$  na molécula  $i$

Å – Angstrom,  $10^{-10}$  m

$q$  – área de normalização,  $50 \text{ Å}^2$  por molécula

$R^2$  – coeficiente de determinação

$\gamma_i$  – coeficiente de atividade da espécie  $i$

**Lista de Abreviaturas e Siglas**

LI – Líquido Iônico

COSMO-RS – Conductor like Screening Model for Real Solvents

F-SAC – Functional-Segment Activity Coefficient Model

BF<sub>4</sub> – Tetrafluoroborato

UNIFAC – Universal Quasichemical Functional group Activity Coefficients

UNIQUAC – Universal Quasichemical

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> – Trifluorometanosulfonato

BTI – Bis(trifluorometilsulfonyl)imida

VLE – Equilíbrio Líquido-Vapor

EMIM – 1-etil-1-metilimidazólio

BMIM – 1-butil-1-metilimidazólio

HMIM – 1-hexil-1-metilimidazólio

OMIM – 1-octil-1-metilimidazólio

TFA – Trifluoroacetato

SCN – Tiocianato

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub> – Etilsulfato

TCB – Tetracianoborato

CL – Cloreto

MESO<sub>3</sub> – Metanosulfonato

IDAC – Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita



## 1 Introdução

Inicialmente desenvolvidos para serem utilizados como eletrólitos para baterias, os Líquidos Iônicos (LI) passaram a ser objeto de estudo da química orgânica nos últimos 20 anos. Parte deste trabalho foi realizado no Instituto de Química desta Universidade, com destaque ao trabalho na catálise organometálica (de Souza, Rech, & Dupont, 2002) e (Dupont, de Souza, & Suarez, 2002). O desenvolvimento de novos Líquidos Iônicos está em um processo acelerado, o que dificulta o acesso à dados termodinâmicos dos compostos que estão sendo criados.

OS LI possuem grandes vantagens sobre solventes convencionais, como a alta capacidade de dissolver materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos; a não-volatilidade decorrente de uma pressão de vapor próxima a zero; a possibilidade de projetar o LI de acordo com a necessidade reacional; o fato de poderem exibir propriedades ácidas ou básicas; o potencial para catalisar reações; e a alta taxa de recuperação, reduzindo a necessidade de reposição de solvente. Vantagens que permitem que os LI sejam chamados de “solventes verdes” (Singh & Kumar, 2008).

O uso de modelos termodinâmicos baseados em cálculos da química quântica, *i.e.* modelos tipo COSMO, são capazes de estimar propriedades físico-químicas a partir da estrutura das moléculas, sem a necessidade de experimentos (Klamt & Eckert, 2000). Apesar de sua utilidade, os resultados obtidos são úteis apenas para estimativas qualitativas das propriedades dos Líquidos Iônicos sendo desenvolvidos (F. Lovell, 2012).

Para a análise de projetos industriais com o uso de Líquidos Iônicos são necessárias informações termodinâmicas com qualidade além da resolução dos modelos que não usam dados experimentais. Sem essas propriedades, o estudo, projeto, simulação e otimização de unidades industriais utilizando Líquidos Iônicos fica impossibilitado, impedindo a implementação racional de unidades com LI.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicação do F-SAC, modelo termodinâmico de energia de Gibbs de excesso, para Líquidos Iônicos que tenham cátions da família dos imidazólios. O F-SAC foi proposto em 2012 e tem como principal característica o uso de dados experimentais, porém com uma demanda inferior de experimentos quando comparado aos principais modelos em uso na atualidade. Como ponto de partida se utilizou a própria proposição do F-SAC, onde já foi realizada uma primeira aplicação para Líquidos Iônicos. Novos grupos serão propostos, estendendo o trabalho de Gerber(2012).

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Líquidos Iônicos

Em 2013 os Líquidos Iônicos ganharam o prêmio “*Great British Innovation Vote*” como inovação futura favorita. As aplicações verdes dos LI como solventes para dissolver quase qualquer composto químico ficou à frente de outras 11 inovações, incluindo o grafeno, a terapia de genes e o computador *Raspberry Pi* (Stoye, 2013).

#### 2.1.1 Líquidos Iônicos, solventes alternativos “verdes” e promissores

O uso de meios reacionais aquosos na indústria acarreta grande dano ao ambiente. As emissões ácidas e básicas, com a presença de metais pesados e outros compostos, causam danos a grandes volumes de água potável. Como alternativa aos meios aquosos desponta o uso de Líquidos Iônicos como meios reacionais e como solventes em processos de separação.

O uso de Líquidos Iônicos no preparo de metais foi revisado por Abbott et al.(2011). O potencial de reduzir o volume de correntes aquosas a serem processadas e a melhoria na eficiência extrativa em processos bifásicos teve destaque. Os LI imiscíveis com água geraram interesse para uso na extração bifásica de metais. Vários estudos extrativos foram realizados com imidazólio, muitos deles focados no processamento de urânio. O prospecto de concentrar metais de grandes volumes de solução aquosa para pequenos volumes de Líquido Iônico é claramente benéfico.

A recuperação de ouro e prata de minérios com o uso de sulfato de hidrogênio 1-butil-3-metilimidazólio usando sulfato de ferro III como oxidante e tiouréia como agente complexante obteve resultados análogos à um sistema de ácido sulfúrico, com o benefício do possível reciclo do Líquido Iônico. Esse processo se mostrou relativamente seletivo sobre os demais metais presentes no minério (Whitehead, Zhang, Pereira, McCluskey, & Lawrance, 2007).

Na síntese enzimática de ésteres de sacarose foi realizada a substituição de solventes orgânicos por Líquidos Iônicos como meio reacional. Percebeu-se que a solubilidade da glicose varia de acordo com o Líquido Iônico, e aparenta ter maior dependência do ânion. Altas conversões e altas regioseletividades foram obtidas para a acilação de mono e dissacarídeos. Algo que é desafiante para a síntese química, devido à similaridade das reatividades dos grupos hidroxila (Yang & Huang, 2012).

A dissolução da celulose facilita o seu processamento. A baixa volatilidade, baixa inflamabilidade, alta estabilidade térmica e propriedades físico-químicas ajustáveis tornam os Líquidos Iônicos, com destaque àqueles baseados em carboxilatos, promissores para dissolver celulose (Zhao, Greiner, & Leitner, 2012).

A remoção de compostos nitrogenados e sulfurados da gasolina e diesel, que mitiga danos ambientais e permite uma melhor performance dos combustíveis,

pode ser realizada com o uso de Líquidos Iônicos, que apresenta desempenho melhor que os solventes orgânicos (Hansmeier, Meindersma, & Haan, 2011).

### 2.1.2 A História dos Líquidos Iônicos

A primeira citação de um composto iônico em estado líquido, abaixo de 100°C, se deu por Gabriel e Weiner (1888), ao analisarem o nitrato de etanolamônio que apresentava um ponto de fusão na faixa de 52-55°C. Porém, o primeiro Líquido Iônico efetivamente líquido na temperatura ambiente foi o nitrato de etilamina, sintetizado por Walden (1914), com um ponto de fusão em 12°C.

Buscando desenvolver novos líquidos de bateria, Chum e Koch, desenvolveram e trabalharam com misturas de etilpiridíneo e cloreto de alumínio. Esse estudo originou uma nova classe de cátions para formar líquidos iônicos, baseada em piridíneo (Chum & V. R. Koch, 1975).

Os piridíneos não se mostraram confiáveis, devido a aparentes reações com o alumínio. Através da técnica MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) de Dewar, foram realizadas uma série de cálculos de afinidades eletrônicas, na busca por cátions orgânicos menos reativos que os piridíneos. Os sais de 1,3-dialquilimidazólio se mostraram atrativos, pois poderiam ser prontamente preparados com materiais comercialmente disponíveis, com propriedades físico-químicas superiores aos piridíneos e mantinham propriedades de interesse semelhantes, como condutividade, viscosidade e a capacidade de solvatar compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. (Wilkes, Levisky, Wilson, & Hussey, 1982)

Novos Líquidos Iônicos foram desenvolvidos usando o 1-etil-3-metilimidazólio com tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4$ ) e de acetato como ânions alternativos. A grande vantagem foi a possibilidade de manuseio dos LI em ambiente aberto, não necessitando de atmosfera inerte. Em um momento inicial não se percebeu quanta umidade era absorvida por esses LI, mesmo sem reagirem com a água, o que tornou necessário o uso de ambientes secos. (Wilkes & Zaworotko, 1992)

Para reduzir o efeito higroscópico foram desenvolvidos Líquidos Iônicos baseados em ânions mais hidrofóbicos, como  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , BTI e tris(trifluorometilsulfonil)metanida. Esses LI receberam atenção não só por sua baixa reatividade com água, mas também por suas propriedades eletroquímicas (Grätzel, 2003).

Novos Líquidos Iônicos foram desenvolvidos com base no fosfônio e no pirrolidíneo. Com a expansão dos ânions e cátion possíveis para a confecção de Líquidos Iônicos, percebeu-se a possibilidade de sintetizar mais de um milhão de diferentes Líquidos Iônicos (Stark & Seddon, 2000).

Seddon foi o primeiro a sugerir o potencial uso de Líquidos Iônicos em Química Verde e Química Industrial:

*“The reactions we have observed represent the tip of an iceberg - all the indications are that room-temperature ionic liquids are the basis of a new industrial technology. They are truly designer solvents: either the cation or the anions can be changed, if not at will, then certainly with considerable ease, in order to optimise such phenomena as the relative solubilities of the reactants and products, the reaction kinetics, the liquid range of the solvent, the cost of the solvent, the intrinsic catalytic behaviour of the media, and air-stability of the system. For the first time, it is possible to design a solvent to optimise a reaction (with control over both yield and selectivity), rather than to let the solvent dictate the course of the reaction. (Seddon, 1997)”*

De acordo com Freemantle (1998) os solventes convencionais utilizados na indústria, em torno de 600, contrastam com a possibilidade dos Líquidos Iônicos que podem formar ao menos um milhão de misturas binárias. Tanta diversidade permite que o solvente seja otimizado em seu preparo, com objetivo de maximizar o rendimento e a pureza do produto isolado.

## **2.2 Modelos Termodinâmicos**

Operações unitárias que envolvam equilíbrio de fases são comuns na indústria. Para o projeto de equipamentos os simuladores de processo são ferramentas úteis por permitir obter parâmetros, simular e otimizar os mesmos. Estes simuladores resolvem um conjunto de equações originadas dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, equações constitutivas e modelos termodinâmicos (Possani, 2014).

O uso de modelos termodinâmicos preditivos é uma prática comum na engenharia. A redução de custos e maior agilidade são vantagens que tornam as imprecisões da predição aceitáveis (Mullins, Liu, Ghaderi, & Fast, 2008).

### *2.2.1 COSMO-RS – Conductor like Screening Model for Real Solvents*

Através da química quântica o modelo COSMO-RS prediz potenciais químicos baseado na estrutura química da molécula. A predição se baseia nas cargas aparentes na superfície das moléculas e nas interações entre as regiões dotadas de carga (Klamt & Schuurmann, 1993).

Klamt partiu da técnica COSMO e propôs uma perspectiva completamente nova para a termodinâmica da fase líquida. Considerou as moléculas imersas em um condutor perfeito. Elas são aproximadas lentamente até se tocarem em alguma posição. Nesse ponto ocorre mudança de energia, e o cálculo dessa

diferença é a base do COSMO-RS. As interações entre um soluto e o solvente geralmente envolvem forças eletrostáticas e de van der Waals, bem como efeitos químicos mais específicos, como a formação de ligação de hidrogênio (Lin & Sandler, 2002).

Uma das características marcantes dos modelos tipo COSMO-RS é a capacidade de prever coeficientes de atividade com base apenas em informações de componentes puros usando uma teoria de segmentos de superfície de contato. Porém a precisão necessária para tarefas de engenharia, tais como a otimização de sistemas de separação, está além da resolução dos modelos atuais (Klamt, Eckert, & Arlt, 2010), (Klamt & Eckert, 2000) e (Grensemann & Gmehling, 2005)

### 2.2.2 UNIFAC – UNIQUAC Functional group Activity Coefficients

O UNIFAC é um modelo de Gibbs em excesso em que os termos combinatorial e residual são obtidos com o uso do conceito de contribuição de grupos. Essa característica torna o modelo mais independente de dados experimentais em relação ao UNIQUAC, sendo apenas indiretamente dependente. Apesar da redução de parâmetros de interação, o UNIFAC fica impossibilitado de distinguir entre isômeros.

O UNIFAC foi desenvolvido para predição de equilíbrios líquido-vapor, e os parâmetros de interação entre grupos foram estimados utilizando dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (VLE). Devido ao conceito de interação de grupos, os valores gerados podem ser utilizados para qualquer mistura binária ou multicomponente que envolva os grupos, mesmo aquelas que não constem na estimativa inicial. (Gmehling, Li, & Schiller, 1993)

Uma vez calibrados os parâmetros de interação, pode-se calcular qualquer mistura composta pelos grupos funcionais ajustados. Porém é necessária uma grande quantidade de dados experimentais de equilíbrio de fases para realizar a calibração. Essa demanda se torna mais grave no estudo de Líquidos Iônicos, devido a deslocalização de carga. (Gerber, 2012)

Estes modelos, baseados em contribuição de grupos, como o UNIFAC e derivados são os modelos preditivos de coeficiente de atividade com maior sucesso na atualidade. Porém a parametrização depende de dados experimentais, o que interfere na qualidade das predições, pois cada novo sistema precisa ter similaridade com o banco de dados a ser utilizado. Os parâmetros de interação de todos os grupos na mistura precisam ser conhecidos. A falta de uma base teórica na hora de definir os grupos funcionais gera predições não-confiáveis. (Gerber, 2012)

### 2.2.3 F-SAC – Functional-Segment Activity Coefficient Model

O modelo F-SAC mescla o conceito de contribuição de grupos com a teoria de superfícies de contato do COSMO-SAC. Cada grupo tem seus parâmetros individuais, conhecidos como perfil- $\sigma$ , o que traz grande vantagem em relação aos

modelos tipo UNIFAC, de parâmetros binários. Essa vantagem se traduz na redução do número de parâmetros necessários, de crescimento quadrático para linear, com o aumento do número de grupos. O uso de dados experimentais dota o modelo de maior grau de empirismo, que propicia melhores resultados em relação ao COSMO-SAC (Gerber, 2012).

No F-SAC, diferente do COSMO-SAC, cada grupo funcional tem seu próprio perfil- $\sigma$  empiricamente calibrado, em substituição aos cálculos de distribuição eletrônica molecular. Se considera que as moléculas são formadas por um ou mais grupos, e a interação entre elas é calculada utilizando uma formulação muito semelhante ao COSMO-SAC (Gerber, 2012).

Ao trabalhar com modelos de Gibbs de excesso há interesse no comportamento das fases líquidas, e os efeitos da pressão são comumente desconsiderados. Portanto os coeficientes de atividade podem ser calculados como função da composição e da temperatura como a soma de duas contribuições (Soares & Gerber, 2013):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{comb}} \quad (2.1)$$

A contribuição combinatorial, leva em conta as diferenças de forma e tamanho entre as moléculas e representa uma contribuição entrópica. No F-SAC ela é similar à implementação no UNIFAC(Do):

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' - \frac{5q_i}{q} \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (2.2)$$

$$V_i' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.3)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.4)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.5)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.6)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.7)$$

Nesta formulação a contribuição combinatorial é função da fração molar( $x_i$ ), e dos volumes( $R_k$ ) e áreas superficiais( $Q_k$ ) dos grupos funcionais. A área de normalização( $q$ ), foi tomada como  $50 \text{ \AA}^2$ .

A contribuição residual, que representa os efeitos energéticos (entálpicos), é calculada com base na teoria de superfícies de contato nos modelos COSMO-RS, representada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2.8)$$

A energia livre para restaurar a carga envolta da molécula de soluto pode ser obtida por:

$$\frac{\Delta G_i^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.9)$$

Onde  $n_i$  é o número total de segmentos em uma molécula e  $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$  é o logaritmo do coeficiente de atividade de um segmento de carga  $\sigma_m$ , dado por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.10)$$

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left( \frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + \frac{E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)}{2} \quad (2.11)$$

Onde  $\alpha'$  é a constante de *misfit energy*, no valor de 8544.6 kcal Å<sup>4</sup>/mol e<sup>2</sup>, com um raio padrão de contato de 1.07 Å. O termo  $E^{HB}$  se refere aos efeitos da formação de ligação de hidrogênio, que não serão abordados neste trabalho.

### 2.2.3.1 Equacionamento do Perfil- $\sigma$

Na proposta original do F-SAC propôs-se que o perfil- $\sigma$  de cada grupo funcional pode ser representado por três parâmetros empíricos:

- $Q_k^+$  – área absoluta do grupo funcional com carga positiva
- $Q_k^-$  – área absoluta do grupo funcional com carga negativa
- $\sigma_k^+$  – densidade de carga do segmento positivo

A partir destas definições a área neutra  $Q_k^0$  pode ser computada pela área restante. E pelo balanço de cargas a densidade de carga negativa do grupo pode ser calculada:

$$Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^- \quad (2.12)$$

$$\sigma_k^- = -\frac{\sigma_k^+ Q_k^+}{Q_k^-} \quad (2.13)$$

Com estes parâmetros e a área superficial do grupo  $Q_k^+$ , tem-se o perfil- $\sigma$  do grupo k:

$$p_k(\sigma) Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-), (0, Q_k^0), (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (2.14)$$

E o perfil- $\sigma$  da molécula é dado pela soma dos perfis- $\sigma$  dos grupos funcionais que a compõem:

$$p_i(\sigma) q_i = \sum_k v_k^{(i)} p_k(\sigma) Q_k \quad (2.15)$$

### 2.2.3.2 Definição de Grupos

Os grupos são definidos através da inspeção visual das figuras tridimensionais da representação das cargas induzidas na superfície da molécula. Localiza-se o centro do grupo, geralmente um heteroátomo que desloca a carga, e expande-se o grupo em todas as direções para englobar uma área neutra da molécula. Dentro do F-SAC cada grupo funcional é a menor entidade na qual a molécula pode ser dividida, deve ser aproximadamente neutro e sua geometria deve ser a mesma, independente da molécula em que ele se encontra. (Gerber, 2012)

Wu e Sandler (1991) apresentaram algumas regras para definir os grupos funcionais:

- A geometria do grupo funcional deve ser a mesma, independente da molécula em que o grupo se encontra;
- Cada átomo no grupo funcional deve ter aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas em que o grupo ocorra, e o grupo deve ser aproximadamente neutro;
- Em uma coleção de grupos neutros, cada grupo funcional deve ser a menor entidade na qual a molécula pode ser dividida.

### 2.2.4 *Aplicação do F-SAC à Líquidos Iônicos*

Na proposição do modelo F-SAC, baseado em trabalho de Diedenhofen e Klamt (2010), os Líquidos Iônicos foram abordados pela metodologia *meta-file*, onde os LI são tratados como um único componente com um perfil- $\sigma$  dado pela soma dos perfis- $\sigma$  dos íons. Esta abordagem é compatível com o conceito de contribuição de grupos, onde cada íon é representado por um grupo e a molécula pela soma destes.

#### 2.2.4.1 Definição de Grupos para Líquidos Iônicos

Dentro da abordagem *meta-file* os grupos dos LI serão não-neutros, em desrespeito às bases teóricas anteriormente citadas. Nesta situação o perfil- $\sigma$  perde a obrigatoriedade de ter um pico positivo e um negativo, pois o perfil- $\sigma$  é deslocado de acordo com a carga presente no grupo. Portanto, para LI, a definição dos parâmetros fica:

- $Q_k^a$  – área absoluta do primeiro pico não-neutro;
- $Q_k^b$  – área absoluta do segundo pico não-neutro;
- $\sigma_k^a$  – densidade de carga do primeiro pico.

A área do pico neutro,  $Q_k^o$ , pode ser obtida da mesma forma que aquela obtida anteriormente na Eq.  $Q_k^o = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$  (2.12), sendo a área restante do grupo funcional:

$$Q_k^o = Q_k - Q_k^a - Q_k^b \quad (2.16)$$

Para determinar a densidade de carga do grupo carregado, deve-se dividir a carga induzida na sua superfície pela sua área. Assim, conhecendo-se a carga  $z$  do íon representado pelo grupo, a densidade de carga do segundo pico não-neutro pode ser calculada como:

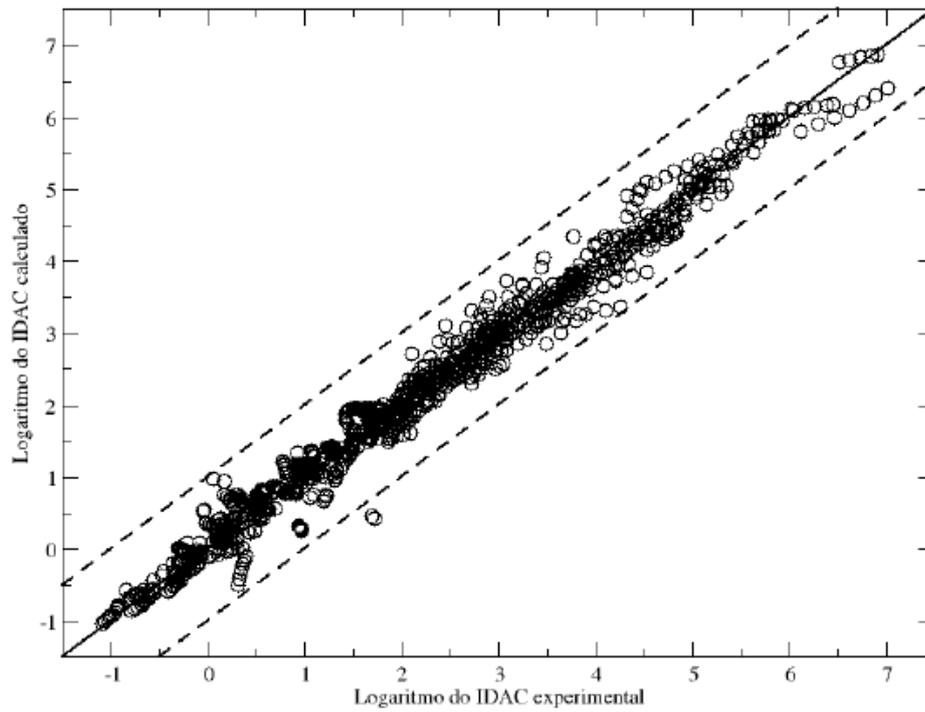
$$\sigma_k^b = \frac{(z - \sigma_k^a Q_k^a)}{Q_k^b} \quad (2.17)^1$$

No trabalho de Gerber(2012), foi avaliado o uso do conceito de contribuição de grupos para a cadeia alquílica do 1-R-1-metilimidazólio, com dados para EMIM, BMIM, HMIM e OMIM. (Gerber, 2012). Os parâmetros encontrados estão na Tabela 2.1. A Figura 2.1 demonstra que a aplicação do F-SAC à LI teve um desempenho satisfatório.

Tabela 2.1: Parâmetros dos grupos do F-SAC de LI, retirado de GERBER (2012).

Grupo	$\theta_k^o$	$\theta_k^1$	$\sigma_k^1$	$R_k$	$Q_k$
[EMIM] <sup>+</sup>	7,95	77,90	0,0076	169,55	119,14
[CnMIM] <sup>+</sup>				162,18	108,04
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	19,13	19,49	0,0052	72,49	67,59
[TCB] <sup>-</sup>	33,17	10,64	0,0154	141,11	138,37
[Cl] <sup>-</sup>	33,45	15,61	0,0027	36,88	54,72
[MeSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	50,00	48,27	-0,0062	99,71	123,75
[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	38,78	42,75	0,0216	124,68	131,74

<sup>1</sup> Observações decorrentes deste trabalho levaram à revisão da formulação da carga no F-SAC, que deverá ser consultada em trabalhos futuros à este.



**Figura 2.1:** Logaritmo do IDAC experimental versus logaritmo do IDAC predito pelo modelo F-SAC para 1031 misturas com LI, retirado de GERBER (2012).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Criação de Novos Grupos Iônicos

No presente trabalho, ao abordar os Líquidos Iônicos é mantida a abordagem *meta-file* de Diedenhofen e Klamt(2010) onde cada íon é um grupo funcional e a molécula de um Líquido Iônico é a soma dos grupos dos íons que a compõe.

No trabalho de Gerber(2012) foi realizado o estudo da aplicação do conceito de grupos para a cadeia alquílica, parte apolar, anexa aos 1-R-3-metilimidazólios o que permite que um mesmo grupo iônico seja utilizado para representar mais de um cátion. O 1-etil-3-metilimidazólio foi escolhido como grupo base para os demais cátions baseados em metilimidazólio.

Para cada ânion estudado e proposto foi criado um grupo exclusivo para ele. Foram criados 4 grupos para representar o BTI, TFA, SCN e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>. Neste trabalho não foram desenvolvidos ânions com o uso da contribuição de grupos.

A estrutura dos grupos foi representada no software AVOGADRO, um editor e visualizador molecular avançado gratuito e *Open Source*. É realizada uma pré-otimização da conformação da molécula, visando o menor estado energético.

Posteriormente, com o uso do software MOPAC (Molecular Orbital Package), projetado para implementar algoritmos de química quântica semi-empíricos, como descrito por Soares e Gerber (2013), é realizada a otimização da conformação da estrutura do grupo do ânion. Com a obtenção desses dados e um banco de dados experimentais é possível iniciar a estimativa dos parâmetros eletrostáticos do F-SAC.

#### 3.2 Moléculas e misturas desenvolvidos e utilizados

Neste trabalho foram utilizados 4 cátions e 9 ânions de LI. Os cátions foram o EMIM, BMIM, HMIM e OMIM. Os ânions foram o BF<sub>4</sub>, TCB, CL, MESO<sub>3</sub> e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> criados por GERBER (2012) para a parametrização inicial e o BTI, TFA, SCN e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub> desenvolvidos neste trabalho. Os ânions desenvolvidos foram escolhidos devido ao interesse demonstrado em trabalhos recentes, que disponibilizam os dados experimentais para a criação dos grupos no F-SAC.

Foram encontrados dados experimentais para diversos solventes. Soluções de alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos, alquilbenzenos, álcoois, aldeídos, ésteres, éteres e cetonas com LIs foram encontrados. Devido a limitação dos parâmetros disponíveis para os solventes, nem todos os dados experimentais puderam ser utilizados.

### 3.2.1 Banco de dados de ânions e cátions

Para estimar os parâmetros de grupos do F-SAC é necessário o uso de informações experimentais. Trabalhos anteriores servem como a principal fonte de dados para o ajuste dos grupos. Para o foco deste trabalho foram utilizadas informações do Coeficiente de Atividade à Diluição Infinita (IDAC) para Líquidos Iônicos.

Dentro da pesquisa, Líquidos Iônicos compostos por imidazólio/BTI se destacaram no volume de dados experimentais disponíveis e de interesse para esse trabalho. Informações da mistura binária do 1-R-1-metilimidazólio/BTI com Alcanos, Alcenos, Ciclohidrocarbonetos, Alquilbenzenos, Álcoois, Aldeídos e Ésteres foram extraídas de trabalhos de Heintz e Verevkin (2006); Heintz, Kulikov, e Verevkin, (2002); Heintz, Casás, Nesterov, Emel'yanenko, e Verevkin (2005); Krummen, Wasserscheid, e Gmehling (2002); Kato e Gmehling (2005); Dobryakov, Tuma, e Maurer (2008); e Letcher, Marciniak, Marciniak, e Domańska (2005).

Dados para o 1-R-1-metilimidazólio/trifluoroacetato, 1-R-1-metilimidazólio/tiocianato e 1-R-1-metilimidazólio/etilsulfato foram coletados para o desenvolvimento de grupos do F-SAC a partir de trabalhos de Domańska & Marciniak (2007)&(2008) e de Krummen, Wasserscheid, e Gmehling (2002).

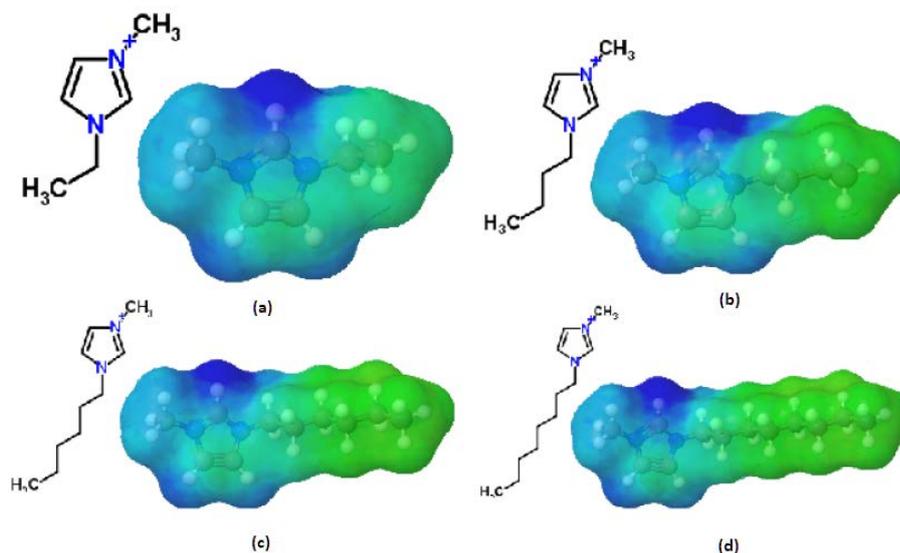
Para a estimativa dos parâmetros eletrostáticos e a otimização de seus valores foram utilizados 821 pontos experimentais de misturas binárias solvente/LI. A Tabela 3.1 apresenta a quantidade de pontos para os diversos cátions formados pela extensão da cadeia alquílica do 1-etil-1-metilimidazólio, extensão que ocorre através da lógica de contribuição de grupos no F-SAC.

Tabela 3.1: Pontos experimentais utilizados para otimização dos parâmetros eletrostáticos do F-SAC.

Cátion\Ânion	BTI	TFA	SCN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub>
EMIM	60	98	-	42
BMIM	79	-	87	-
HMIM	220	-	-	-
OMIM	108	-	-	-
<b>Total</b>	<b>467</b>	<b>98</b>	<b>87</b>	<b>42</b>

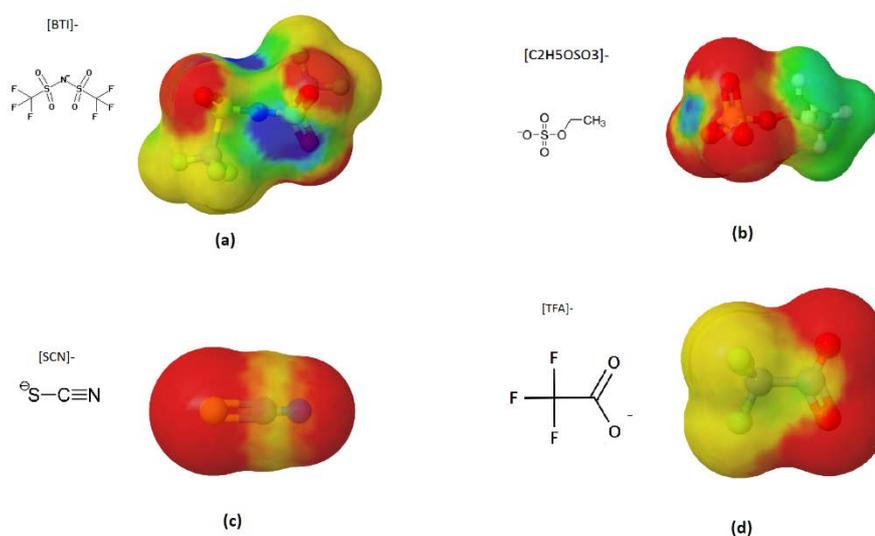
### 3.3 Grupos desenvolvidos

Como cátions foram utilizados os *1-R-3-metilimidazólios*: 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM], 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM], 1-hexil-3-metilimidazólio [HMIM] e o 1-octil-3-metilimidazólio [OMIM].



**Figura 3.1:** Representação dos cátions utilizados neste trabalho, onde a área azul representa a carga aparente negativa, o vermelho a carga aparente positiva e o verde a carga aparente neutra: (a)-[EMIM], (b)-[BMIM], (c)-[HMIM], e (d)-[OMIM], retirado de GERBER (2012).

Os ânions que foram objetos de estudo desse trabalho foram: bis(trifluorometilsulfonyl)imida [BTI], trifluoroacetato [TFA], tiocianato [SCN], etilsulfato [ $C_2H_5OSO_3$ ].



**Figura 3.2:** Representação dos ânions utilizados neste trabalho, onde a área azul representa a carga aparente negativa, o vermelho a carga aparente positiva e o verde a carga aparente neutra: (a)-[BTI], (b)-[ $C_2H_5OSO_3$ ], (c)-[SCN] e (d)-[TFA].

Tabela 3.2: Propriedades dos grupos obtidas pela metodologia COSMO.

Grupo	$M_w$	$R_k$	$Q_k$
[EMIM]	280.137	220.43	206.90
[BTI]	113.016	96.93	111.30
[TFA]	58.078	59.17	86.14
[SCN]	125.119	122.68	136.36

### 3.4 Procedimento geral de parametrização

Para realizar a otimização dos parâmetros dos grupos criados foi utilizada uma interface desenvolvida na plataforma JAVA, criada dentro do LVPP (Laboratório Virtual de Predição de Propriedades) do DEQUI (Departamento de Engenharia Química) da UFRGS.

O processo de parametrização adotado começa por um ajuste dos parâmetros dos grupos já existentes no F-SAC. Primeiramente os grupos de hidrocarbonetos básicos tem seus parâmetros eletrostáticos recalibrados por meio de uma otimização global seguida de uma otimização local pelo método de busca direta.

Como ponto de partida para o estudo dos Líquidos Iônicos foram usados os parâmetros encontrados por Gerber(2012) para os grupos [EMIM], [BF4], [TCB], [CL], [MESO3], [CF3SO3]. Esses grupos sofrem nova calibração de parâmetros nos passos a seguir:

- 1º [EMIM] passa por um ajuste global e local com todos os demais grupos;
- 2º Cada um dos ânions tem seus parâmetros ajustado com [EMIM] através de otimização global seguida de um ajuste local;
- 3º O [EMIM] passa por um ajuste fino através do método local com todos os demais grupos.

A partir desse momento, com o [EMIM] devidamente calibrado, é possível realizar a parametrização dos novos grupos [BTI], [TFA], [SCN] e [C2H5OSO3] seguindo o mesmo procedimento da calibração aplicado aos grupos de Gerber. Ao final se realiza mais um ajuste fino do [EMIM] com todos os grupos de Líquidos Iônicos.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Análise dos resultados

Depois de parametrizado, o modelo F-SAC foi utilizado para prever o IDAC de diferentes misturas binárias contendo LI. A comparação entre os valores previstos e os valores dos dados experimentais nos permite avaliar a qualidade da predição de propriedades do modelo e dos parâmetros encontrados. Os  $R^2$  obtidos estão contidos na Tabela 4.1.

A relação entre os valores de IDAC calculados pelo modelo e os valores de IDAC experimentais foi disposta em gráficos, em escala logarítmica, estilo diagonal, com uma margem de uma unidade de logaritmo de erro para mais ou para menos. O uso de logaritmo é necessário devido à grande diferença de magnitude entre os diversos pontos experimentais.

Tabela 4.1: Resultados dos valores de  $R^2$  e quantia de pontos experimentais para cada grupo introduzido nesse trabalho.

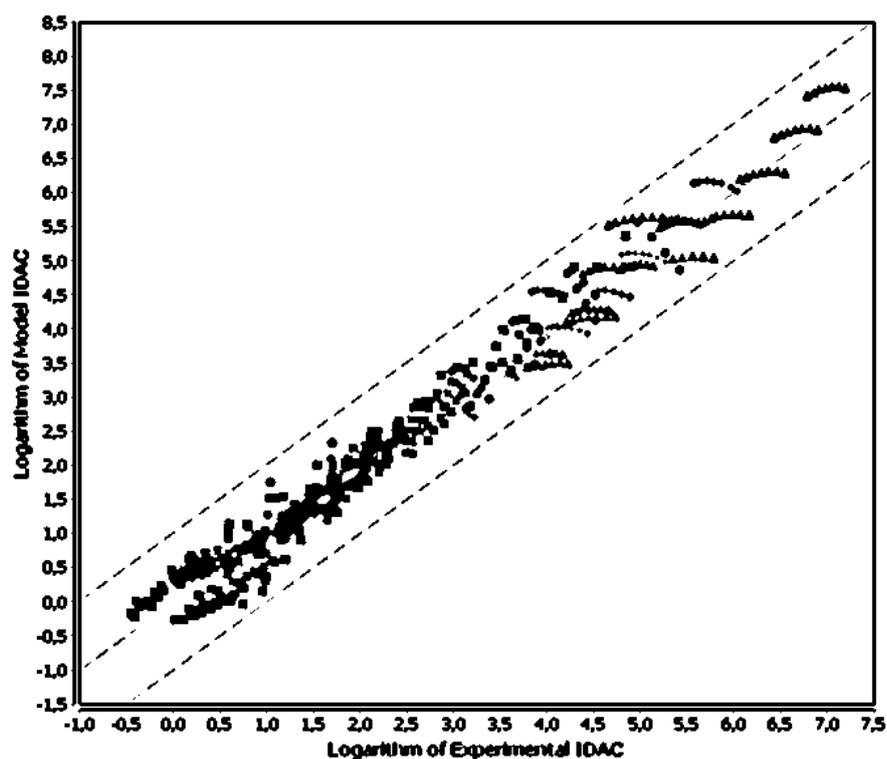
Grupos ânions para imidazólio	$R^2$	Nº pontos experimentais
BTI	0.9373	467
TFA	0.9141	98
SCN	0.891	87
C2H5OSO3	0.9232	42

Os resultados encontrados, utilizando os parâmetros ajustados neste trabalho, foram satisfatórios. Na Figura 4.1 é apresentada a comparação entre o IDAC experimental e o calculado através do modelo F-SAC, com todos os grupos desenvolvidos neste trabalho. Os parâmetros para os grupos e subgrupos do F-SAC de LIs utilizados ao longo desse trabalho podem ser encontrados na Tabela 4.2.

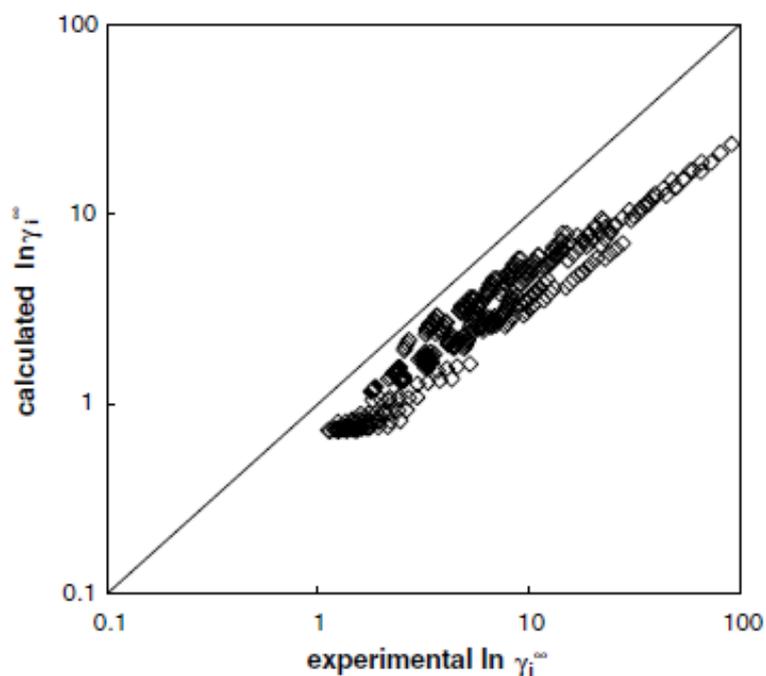
Para comparação com o desempenho de outro modelo, a Figura 4.2 mostra a diagonal obtida por Kato & Gmehling (2005) para [RMIM][BTI], através do modelo COSMO-RS. Nela todos os pontos estão abaixo da diagonal, o que representa que há erro sistemático do modelo COSMO-RS, que subestima os valores de IDAC.

Tabela 4.2: Parâmetros dos Grupos e Subgrupos estudados neste trabalho.

Grupo	z	$Q_k^a$	$Q_k^b$	$\sigma_k^a$	$\beta_{vol}$	$M_w$	$R_k$	$Q_k$
[EMIM]	1	5.51	96.90	0.014992	200.00	139.22	169.55	118.02
[BTI]	-1	100.03	123.83	0.002955	200.00	280.14	220.43	608.64
[TFA]	-1	265.63	49.18	0.001789	200.00	113.02	96.93	314.96
[SCN]	-1	48.26	37.61	0.002660	200.00	58.08	59.17	233.83
[C2H5OSO3]	-1	120.73	85.47	0.012954	200.00	125.12	122.68	387.84



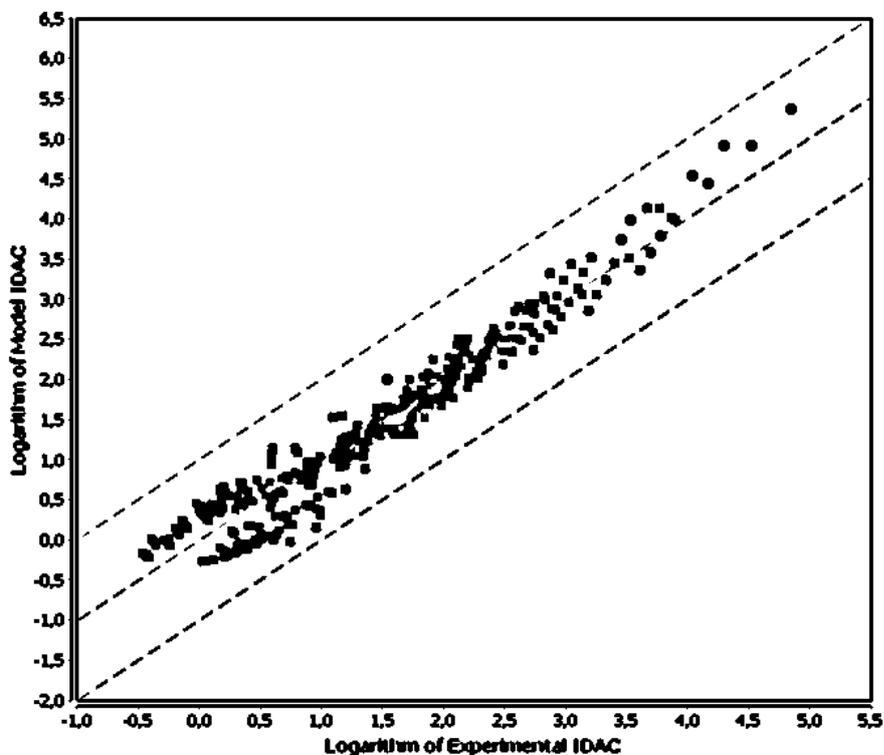
**Figura 4.1:** Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para os grupos propostos.



**Figura 4.2:** Comparação entre IDAC experimental e calculado pelo modelo COSMO-RS para alcanos, alcenos, cicloalcanos e álcoois em [RMIM][BTI] – (Kato & Gmehling, 2005).

O ânion com o maior número de dados experimentais coletados foi o bis(trifluorometilsulfonyl)imida, o BTI. Esse fator refletiu no ajuste do modelo, com os LI contendo BTI tendo o melhor desempenho no ajuste, apresentando o maior  $R^2$  entre os ânions estudados.

A **Figura 4.3** representa a relação entre os IDACs experimentais e os IDACs calculado pelo modelo F-SAC para EMIM/BTI, BMIM/BTI, HMIM/BTI e OMIM/BTI em misturas com alcanos, alcenos, cicloalcanos, alquilbenzenos, álcoois, éteres e ésteres. Percebe-se que o modelo conseguiu representar com qualidade os valores de IDAC, com os pontos mantidos dentro da margem de erro de uma unidade de logaritmo.



**Figura 4.3:** Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para RMIM/BTI em misturas com alcanos, alcenos, cicloalcanos, alquilbenzenos, álcoois, éteres e ésteres com 467 pontos experimentais

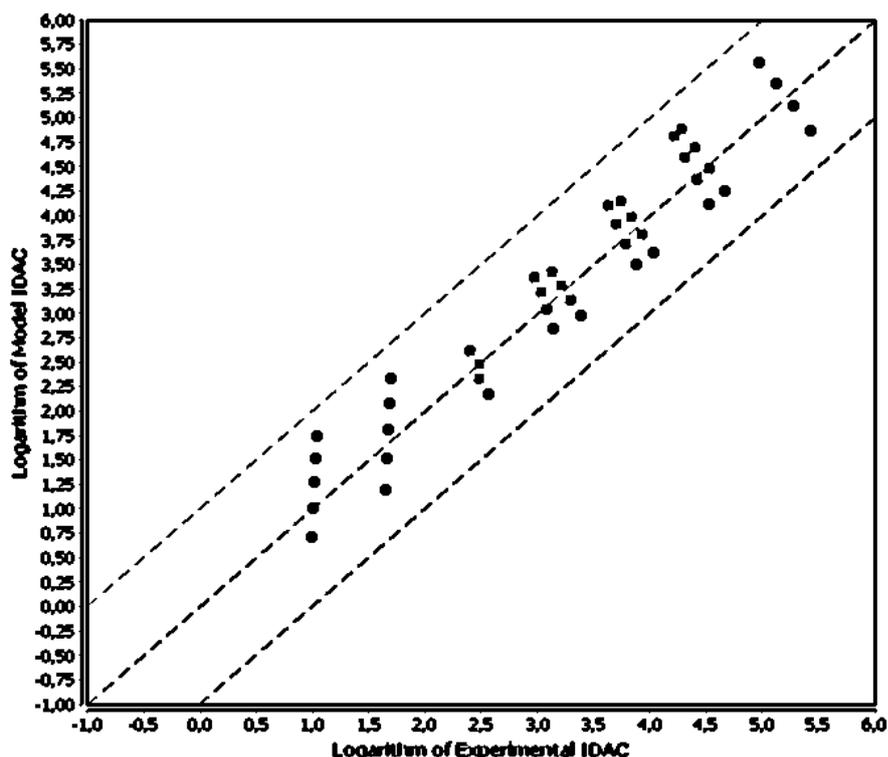
O etilsulfato,  $C_2H_5OSO_3$ , obteve um bom ajuste, com um  $R^2$  encontrado de 0.9232. Na **Figura 4.4** está representada a relação entre os IDACs experimentais e os IDACs calculado pelo modelo F-SAC para EMIM/ $C_2H_5OSO_3$  em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos.

Um fenômeno pôde ser observado nas séries de experimentos de uma mesma mistura em temperaturas diferentes, que formam linhas no gráfico. Esse comportamento indica que o modelo, com os parâmetros desenvolvidos, tem dificuldade de representar a influência da temperatura para os LI com o  $C_2H_5OSO_3$ . Neste caso o modelo tem uma dependência maior com a temperatura do que os dados experimentais.

O tiocianato, SCN, teve um ajuste satisfatório, com um  $R^2$  de 0.8910. A **Figura 4.5** representa a relação entre os IDACs experimentais e os IDACs calculado pelo modelo F-SAC para BMIM/SCN em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos. Os pontos experimentais foram mantidos dentro da margem de uma unidade de logaritmo. Existe uma inclinação dos grupos de pontos de alcanos, à direita, e dos cicloalcanos, à esquerda. A extrapolação para alcanos maiores que o n-decano e

para cicloalcanos maiores que o ciclooctano, ocasionará um desvio superior à uma unidade de logaritmo.

Também se percebe a dificuldade do modelo em representar a influência da temperatura para os LI com SCN. As séries de dados para uma mesma mistura com temperaturas entre 298K e 358K formam arcos horizontais. Nesse caso o modelo apresenta dependência menor com a temperatura do que os dados experimentais para LI contendo SCN.



**Figura 4.4:** Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o EMIM/C2H5OSO3 em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 42 pontos experimentais.

O trifluoroacetato, TFA, teve um ajuste satisfatório, obtendo um  $R^2$  de 0.9141. Na Figura 4.6 está representada a relação entre os IDACs experimentais e os IDACs calculado pelo modelo F-SAC para EMIM/TFA em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos.

Mesmo dentro da margem de desvio de uma unidade de logaritmo, as séries de dados de uma mesma mistura com temperaturas entre 298K e 358K formam arcos horizontais. O modelo demonstra ter dependência menor com a temperatura do que é observado experimentalmente para Lis contendo TFA.

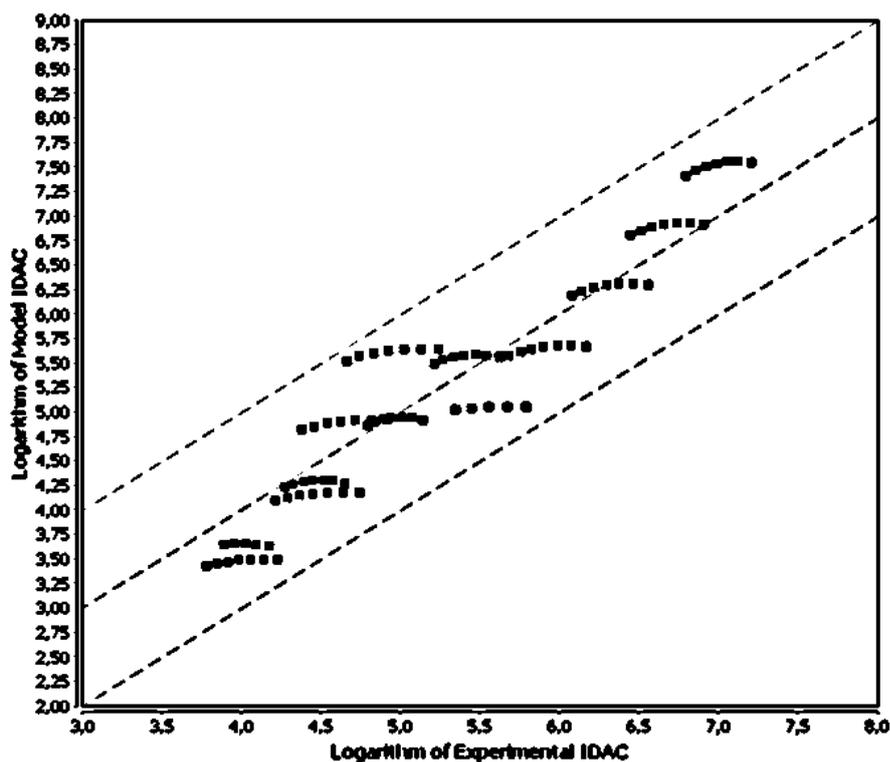


Figura 4.5: Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o BMIM/SCN em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 87 pontos experimentais.

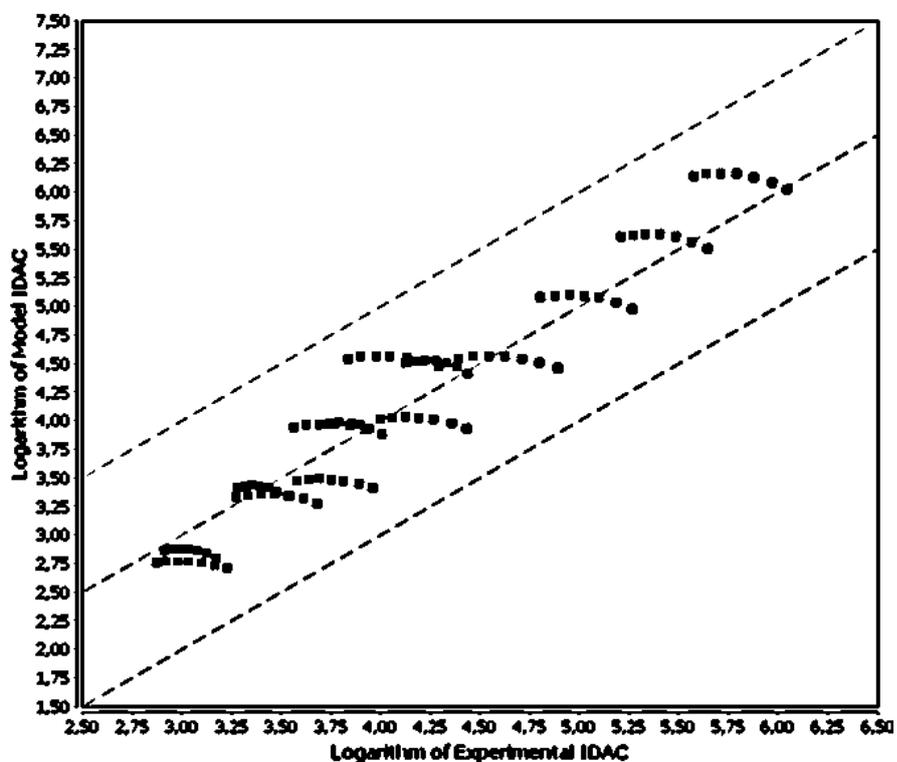


Figura 4.6: Diagonal do logaritmo natural do IDAC experimental vs. calculado pelo modelo F-SAC para o TFA EMIM/TFA em misturas com alcanos, alcenos e cicloalcanos com 98 pontos experimentais.

## 4.2 Discussão

Os parâmetros obtidos neste trabalho, constantes na Tabela 4.2, foram bem ajustados para os dados experimentais disponíveis. A predição de IDAC para Lis pelo F-SAC foi satisfatória.

O BTI teve a melhor representação, com 467 pontos experimentais. A análise da Figura 4.3 não evidencia nenhum erro sistemático de estimação do modelo. Os parâmetros propostos poderiam ser reutilizados como ponto de partida para trabalhos futuros com Lis.

Os parâmetros para o TFA, SCN e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub> tiveram desempenho satisfatório, estimando o IDAC dentro de uma margem de uma unidade de logaritmo para mais ou para menos. Comparado com o desempenho do COSMO-RS, demonstrado na Figura 4.2, o F-SAC se mostrou capaz de representar adequadamente o comportamento dos valores de IDAC, mesmo com um número de pontos experimentais inferior ao utilizado para o BTI.

Dentro da margem de erro, foi observado comportamento atípico do modelo com a temperatura para os Lis contendo TFA, SCN e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>. O modelo teve dependência maior que o constatado experimentalmente para C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub> e menor para o TFA e o SCN. Essa dificuldade de reproduzir a dependência com a temperatura diminuiu o desempenho do modelo, limitando sua capacidade de extrapolação. Para investigar as possíveis causas foi realizado uma análise do perfil- $\sigma$  dos grupos na representação contínua do COSMO e na representação discretizada do F-SAC.

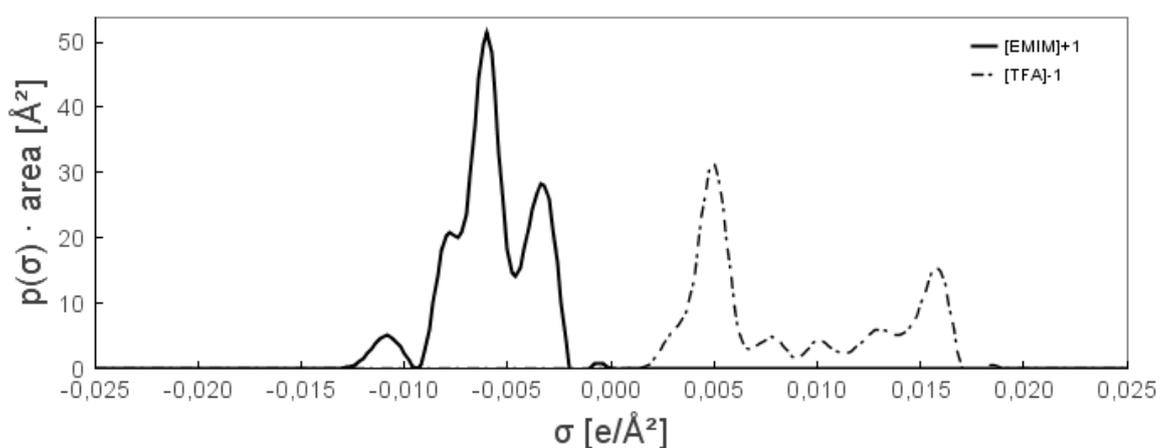


Figura 4.7: Perfil- $\sigma$  da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [TFA].

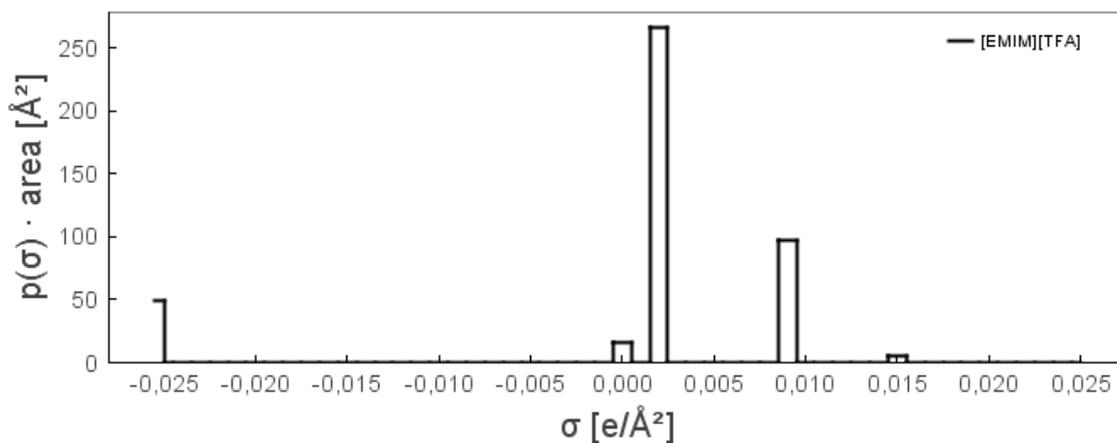


Figura 4.8: Perfil- $\sigma$  do F-SAC para o [EMIM][TFA].

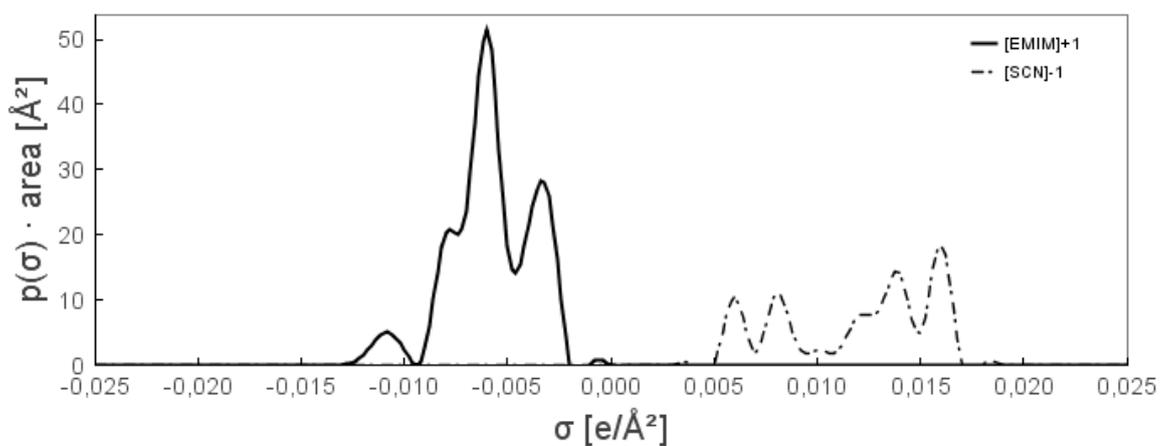


Figura 4.9: Perfil- $\sigma$  da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [SCN].

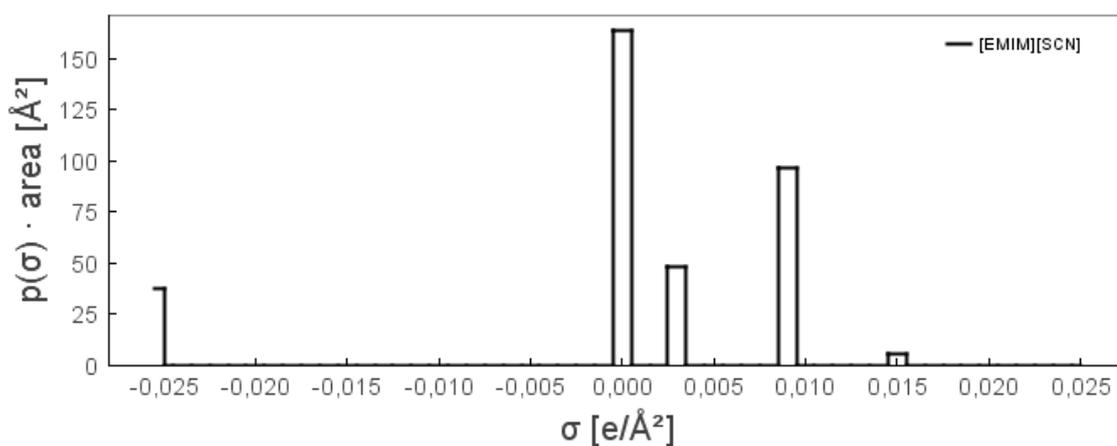
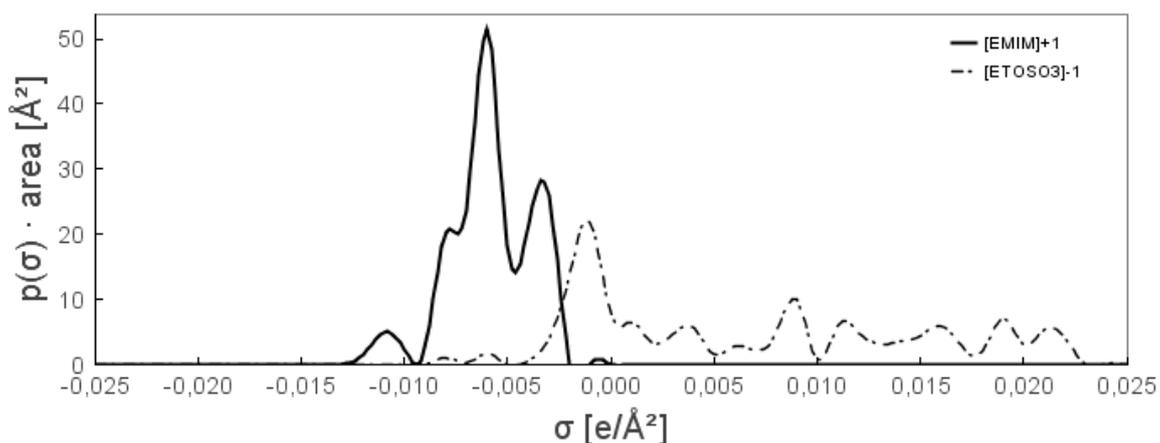
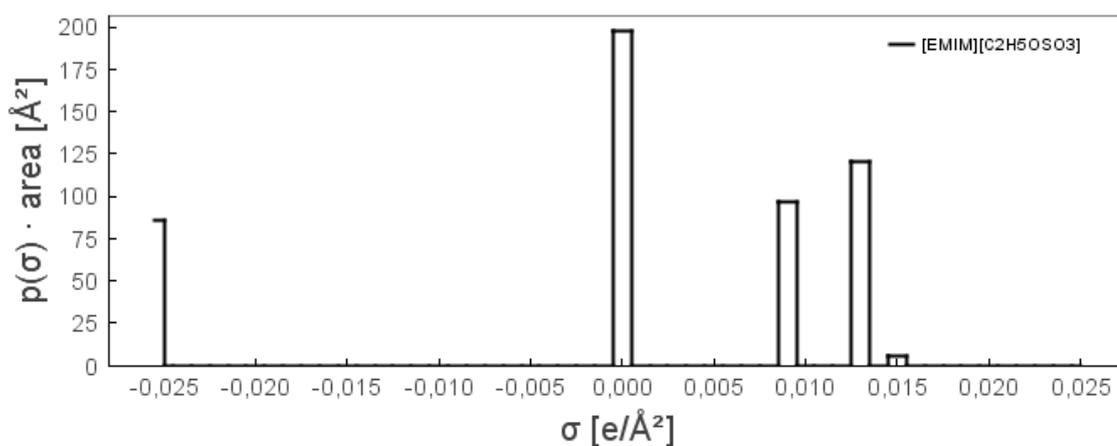


Figura 4.10: Perfil- $\sigma$  do F-SAC para o [EMIM][SCN].



**Figura 4.11:** Perfil- $\sigma$  da técnica COSMO para os íons [EMIM] e [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>].

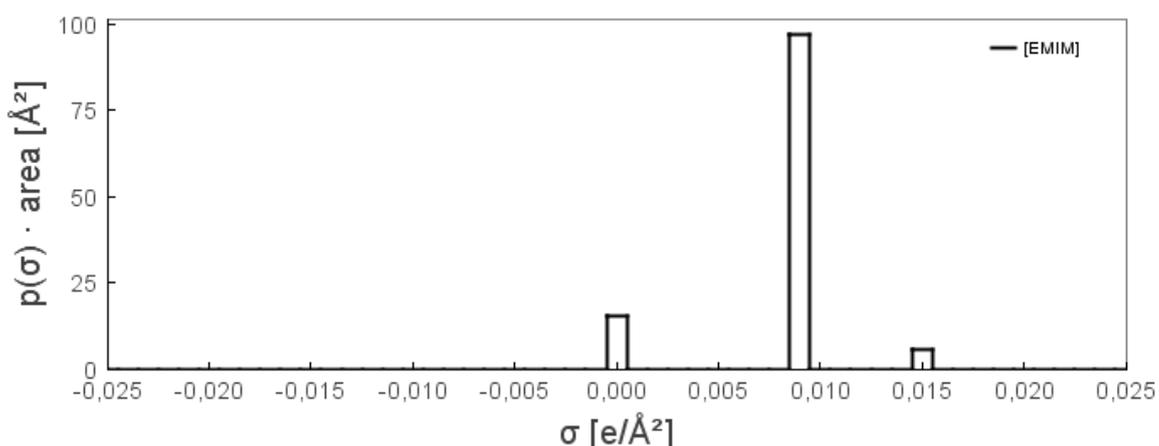


**Figura 4.12:** Perfil- $\sigma$  do F-SAC para o [EMIM][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>].

Ao analisar o perfil- $\sigma$  é importante lembrar que, por definição, o perfil- $\sigma$  do F-SAC não é determinado a partir das informações obtidas pela técnica COSMO, mas a partir de dados experimentais. Os perfis do modelo COSMO são utilizados como referência, nos permitindo comparar e analisar os perfis do modelo F-SAC.

Na Figura 4.8, Figura 4.10, e na Figura 4.12 podem ser observados 5 picos compondo os LIs, 2 picos não-neutros do [EMIM], dois picos não-neutros dos ânions e dois picos neutros, um do EMIM e um dos ânions, acumulados em um único pico em  $\sigma = 0$ .

Na Figura 4.13, que contém o perfil- $\sigma$  apenas do grupo EMIM, podemos observar que os parâmetros representa de certa forma o EMIM, pois tem equivalência visual com o perfil- $\sigma$  obtido pela técnica COSMO para o [EMIM].



**Figura 4.13:** Perfil- $\sigma$  do F-SAC para o grupo [EMIM].

É evidente para os 3 ânions a existência de um pico negativo além da escala do gráfico. A Tabela 4.3 demonstra que este pico negativo se deslocou até o limite da implementação do modelo para os 3 grupos em que o comportamento atípico com a temperatura foi observado.

Tabela 4.3: Parâmetros eletrostáticos dos grupos desenvolvidos nesse trabalho.

Group	charge	Q+	sigma+	Q-	sigma-
[EMIM]	1	5.507561	0.014992	96.89871	0.0094679
[BTI]	-1	100.0325	0.002955	123.8257	-0.0104629
[TFA]	-1	265.6271	0.001789	49.17631	-0.0300000
[SCN]	-1	48.26419	0.00266	37.61308	-0.0300000
[C2H5OSO3]	-1	120.7284	0.012954	85.46546	-0.0299997

A implementação do F-SAC busca otimizar o pico positivo, com os demais picos sendo calculados em função da otimização do mesmo. Na abordagem para LI utilizada nesse trabalho, os grupos dos ânions normalmente não possuem carga positiva real em sua superfície. A existência artificial de um pico positivo em grupos com carga líquida negativa faz com que o processo de otimização dos parâmetros gere o pico extremo observado.

Tabela 4.4: Parâmetros eletrostáticos dos grupos de LI determinados por Gerber (2012).

Group	charge	Q+	sigma+	Q-	sigma-
[EMIM]	1	7.95	0.076	77.9	0.005081
[BF4]	-1	19.13	0.0052	19.49	-0.05641
[TCB]	-1	33.17	0.0154	10.64	-0.14199
[CL]	-1	33.45	0.0027	15.61	-0.06985
[MESO3]	-1	50	0.014998	48.27	-0.03625
[CF3SO3]	-1	38.78	0.0216	42.75	-0.04299

A metodologia adotada usou como ponto de partida os parâmetros da Tabela 2.1, obtidos por GERBER (2012). Nos valores já se percebe que a maioria dos grupos de ânions apresentam valores positivos de  $\sigma_k^a$ . Uma análise mais cuidadosa

dos parâmetros, exposta na Tabela 4.4, demonstra picos negativos mais extremos, com um  $\sigma_k^b = -0.14199$ , cinco vezes superior ao limite da atual implementação.

Para avaliar se o  $\sigma_k^a$  negativo nos valores iniciais levaria à um melhor ajuste foram realizados testes preliminares com o TFA e o SCN. A Tabela 4.5 permite identificar duas regiões diferentes para o valor inicial de  $\sigma_k^a$ . Na primeira região, das proximidades do valor nulo até -0,0090 o processo de otimização se dirige para a geração de um pico positivo para o grupo ânion, como observado nos resultados desse trabalho. Na região com valores mais negativos o processo passa a gerar um primeiro pico negativo com área desprezível, e acumular a carga em um pico extremo. O mesmo comportamento foi observado, em densidades de carga diferentes, para o SCN, como demonstrado na Tabela 4.6. Portanto o chute inicial com  $\sigma_k^a$  positivo não pôde ser determinado como a causa do desvio observado.

Tabela 4.5: Valores iniciais dos parâmetros e valores obtidos após parametrização local com valores iniciais de  $\sigma_k^a$  negativos para o TFA.

Valor Inicial			Valor Final		
Q+	Q-	Sigma+	Q+	Q-	Sigma+
40	40	-0.00050	71.056	40.244	0.00291
40	40	-0.00250	71.056	40.244	0.00291
40	40	-0.00500	52.874	40.492	0.00385
40	40	-0.00750	53.98	33.921	0.00370
40	40	-0.00900	39.336	40.105	0.00495
40	40	-0.01000	5.45E-04	33.333	-0.01575
40	40	-0.01250	9.32E-08	33.33333	-0.02085

O uso de uma maior quantidade de dados experimentais para realizar a calibração dos parâmetros aparenta compensar esse comportamento, como constatado para o BTI neste trabalho, e como poderia ter ocorrido no trabalho de GERBER (2012) ao estender o F-SAC para LI. A coleta de mais dados experimentais, com maior diversidade de solventes além dos hidrocarbonetos, poderia ser usada para obter parâmetros com melhor resolução.

Tabela 4.6: Valores iniciais dos parâmetros e valores obtidos após parametrização local com valores iniciais de  $\sigma_k^a$  negativos para o TFA.

Valor Inicial			Valor Final		
Q+	Q-	Sigma+	Q+	Q-	Sigma+
20	50	-0.00050	17.212	33.911	0.00101
20	50	-0.00500	18.004	33.912	0.00096
20	50	-0.00750	3.61E-07	33.33333	-0.00947
20	50	-0.01000	1.01E-07	33.33333	-0.01659

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Neste trabalho foram propostos 4 novos grupos de ânions para Líquidos Iônicos para o modelo F-SAC. Os LI foram representados por um grupo ânion, um grupo cátion imidazólio e os grupos das cadeias alquílicas maiores que a etila ligadas ao 1-etil-1-metilimidazólio.

Foram utilizados 694 pontos experimentais para o ajuste dos parâmetros, obtendo-se um bom ajuste do modelo, evidenciado nos valores de  $R^2$ . As correlações com os dados experimentais obtidas mostraram que o F-SAC é promissor para a representação de Líquidos Iônicos e outros compostos com deslocalização de carga, com baixa demanda de dados experimentais.

Três grupos propostos apresentaram dificuldades em prever a influência da temperatura. Ao analisar o perfil- $\sigma$  dos grupos no modelo COSMO e no F-SAC, se constatou que um parâmetro do perfil- $\sigma$  se acumulou no limite da implementação do modelo. Maiores análises mostraram que o mesmo fenômeno ocorreu em trabalhos anteriores.

### 5.2 Trabalhos Futuros

O estudo do modelo F-SAC é altamente dependente de dados experimentais dos grupos de componentes que se deseja adicionar ao modelo. Para ampliar o estudo de LIs é necessário expandir o banco de dados experimentais disponível, para abranger o maior número possível de misturas, solventes, ânion/cátions diferentes. Esse trabalho pode se mostrar extremamente desafiante, e necessita constante pesquisa e coleta de dados de periódicos e publicações. A expansão do banco de dados de IDAC disponíveis permitiria que seja obtido um ajuste melhor dos parâmetros do F-SAC. É de interesse também realizar uma nova parametrização para os grupos de ânions de GERBER (2012), para corrigir o efeito dos picos negativos, apresentados na Tabela 4.4.

Novos cátions de LI podem ser introduzidos ao F-SAC. No presente trabalho os cátions estão limitados à família dos imidazólio. Novos trabalhos com piridíneo e pirrolidíneo, por exemplo, podem expandir o potencial de uso do F-SAC em LI além dos imidazólio.

Os ânions com cadeias alquílicas são de natural interesse para a aplicação do conceito de contribuição de grupos. A avaliação de viabilidade desta aplicação, similar à realizada para cátions por GERBER (2012) poderia ser realizada com grupos como o sulfato, que já possui várias composições com imidazólio conhecidas.

Outra forma de obter parâmetros melhores é aumentar o empirismo na abordagem de LI com o F-SAC. Novas informações termodinâmicas podem aumentar a qualidade dos parâmetros. Segundo JAKOB et al. (2006) o uso

simultâneo de diversas informações termodinâmicas resulta em parâmetros mais confiáveis. O IDAC fornece informações sobre sistemas diluídos e sobre assimetrias. O *Equilíbrio Líquido-Vapor* (VLE) e dados de azeotropia nos informam a dependência do coeficiente de atividade com a composição. O Equilíbrio Líquido-Líquido (LLE) nos informa sobre as não-idealidades dos sistemas. O Equilíbrio Sólido-Líquido (SLE) nos informa a dependência do coeficiente de atividade para sistemas a baixas temperaturas. Entalpia e capacidade térmica em excesso nos informam a dependência do coeficiente de atividade com a temperatura, principalmente para altas temperaturas. Realizar a otimização dos parâmetros com o uso simultâneo de duas ou mais dessas informações seria interessante para aplicações práticas do F-SAC com LI.

## 6 Referências

- Abbott, A. P., Frisch, G., Hartley, J., & Ryder, K. S. (2011). Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chem.*, *13*, 471-481. doi:10.1039/c0gc00716a
- Bahlmann, M., Nebig, S., & Gmehling, J. (2009). Activity coefficients at infinite dilution of alkanes and alkenes in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilibria*, *113-116*. doi:10.1016/j.fluid.2009.05.007
- Chum, H. L., & V. R. Koch, L. L. (28 de Maio de 1975). An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. *Journal of the American Chemical Society*, 3264-3265.
- de Souza, R., Rech, V., & Dupont, J. (2002). Alternative Synthesis of a Dialkylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid Mixture and its Use in Poly(acrylonitrile-butadiene) Hydrogenation. *Advanced Synthesis & Catalysis*, *344*(2), 153-155. doi:10.1002/1615-4169(200202)344:2<153::AID-ADSC153>3.0.CO;2-D
- Diedenhofen, M., & Klamt, A. (2010). COSMO-RS as a tool for property prediction of il. *Fluid Phase Equilibria*, *294*(1-2), 31-38.
- Dobryakov, Y. G., Tuma, D., & Maurer, G. (2008). Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanols in the Ionic Liquids 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate, and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Amide Using the Dilutor T. *J. Chem. Eng. Data*, 2154-2162. doi:10.1021/je800355e
- Domańska, U., & Marciniak, A. (2007). Activity Coefficients at Infinite Dilution Measurements for Organic Solutes and Water in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoroacetate. *J. Phys. Chem. B*, 11984-11988. doi:10.1021/jp075079+
- Domańska, U., & Marciniak, A. (2008). Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aromatic and aliphatic hydrocarbons, alcohols, and water in the new ionic liquid [EMIM][SCN] using GLC. *J. Chem. Thermodynamics* *40*, 860-866. doi:10.1016/j.jct.2008.01.004
- Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. (2002). Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, 3667-3692. doi:10.1021/cr010338r
- F. Llovel, O. V. (2012). Thermodynamic Modeling of Imidazolium-Based Ionic Liquids with the [PF6]<sup>-</sup> Anion for Separation Purposes. *Separation Science and Technology*, *47*(2), 399-410. doi:10.1080/01496395.2011.635625
- Freemantle, M. (1998). Ionic liquids may boost clean technology development. *Chem. Eng. News*, 32-37.
- Gabriel, S., & Weiner, J. (1888). Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, *21*, 2669-2679. doi:10.1002/cber.18880210288
- Gerber, R. P. (2012). *Novo Modelo de Coeficiente de Atividade: F-SAC*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre.

- Gmehling, J., Li, J., & Schiller, M. (1993). A modified UNIFAC model. 2. present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(1), 178-193.
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153. doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1
- Grensemann, H., & Gmehling, J. (2005). Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group contribution methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1610-1624.
- Hansmeier, A. R., Meindersma, G. W., & Haan, A. B. (2011). Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. *Green Chem.*(13), 1907-1913. doi:10.1039/c1gc15196g
- Heintz, A., & Verevkin, S. P. (2006). Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 8. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography. *J. Chem. Eng. Data*, 434-437. doi:10.1021/je0503554
- Heintz, A., Casás, L. M., Nesterov, I. A., Emel'yanenko, V. N., & Verevkin, S. P. (2005). Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 5. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Methyl-3-butyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatograp. *J. Chem. Eng. Data*, 1510-1514. doi:10.1021/je050125p
- Heintz, A., Kulikov, D. V., & Verevkin, S. P. (2002). Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 2. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons and Polar Solutes in 1-Methyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Amide and in 1,2-Dimethyl-3-ethyl-imidazolium Bis(. *J. Chem. Eng. Data*, 894-899. doi:10.1021/je0103115
- Jakob, A., Grensemann, H., Lohmann, J., & Gmehling, J. (2006). Further development of modified UNIFAC (dortmund): Revision and extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(23), 7924-7933.
- Kato, R., & Gmehling, J. (2005). Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and  $\gamma^\infty$  data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). *J. Chem. Thermodynamics*(37), 603-619. doi:10.1016/j.jct.2005.04.010
- Klamt, A., & Eckert, F. (2000). COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 172(1), 43-72.
- Klamt, A., & Schuurmann, G. (1993). Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society*, 799-805.
- Klamt, A., Eckert, F., & Arlt, W. (2010). COSMO-RS: An alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1, 101-122.

- Krummen, M., Wasserscheid, P., & Gmehling, J. (2002). Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Ionic Liquids Using the Dilutor Technique. *J. Chem. Eng. Data*, 1411-1417. doi:10.1021/je0200517
- Letcher, T. M., Marciniak, A., Marciniak, M., & Domańska, U. (2005). Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15) K. *J. Chem. Thermodynamics* 37, 1327-1331. doi:10.1016/j.jct.2005.03.014
- Lin, S. T., & Sandler, S. I. (2002). A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 899–913.
- Mullins, E., Liu, Y. A., Ghaderi, A., & Fast, S. D. (2008). Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(5), 1707-1725. doi:10.1021/ie0711022
- Possani, L. F. (2014). *Correlação Simultânea de IDAC, VLE e LLE co o modelo F-SAC*. Porto Alegre, RS.
- Seddon, K. R. (1997). Ionic Liquids for Clean Technology\*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 351-356.
- Singh, G., & Kumar, A. (2008). Ionic Liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. *Indian Journal of Chemistry*, 47(A), 495-503.
- Soares, R. d., & Gerber, R. P. (2013). Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 11159-11171. doi:10.1021/ie400170a
- Stark, A., & Seddon, K. R. (2000). Ionic Liquids. Em Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, Inc.
- Stoye, E. (28 de março de 2013). *Royal Society of Chemistry*. Acesso em 31 de março de 2015, disponível em chemistryworld: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/03/great-british-innovation-vote-ionic-liquids>
- Walden, P. (1914). Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Извѣстія Императорской Академіи Наукъ. VI серия*, 8(6), 405-422. Fonte: [http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=im&paperid=6491&option\\_lang=rus](http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=im&paperid=6491&option_lang=rus)
- Whitehead, J., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., & Lawrance, G. (2007). Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 109-120. doi:10.1016/j.hydromet.2007.03.009
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chemical Communications*, 965-967. doi:10.1039/C39920000965
- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for

Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorg. Chem.*, 21(3), 1263-1264.

WU, H. S., & SANDLER, S. I. (1991). Use of ab initio quantum mechanics calculations in group. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(5), 881-889.

Yang, Z., & Huang, Z.-L. (2012). Enzymatic synthesis of sugar fatty acid esters in ionic liquids. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 1767-1775. doi:10.1039/c2cy20109g

Zhao, B., Greiner, L., & Leitner, W. (2012). Cellulose solubilities in carboxylate-based ionic liquids. *RSC Advances*, 2, 2476-2479. doi:10.1039/c2ra01224c